

Kosmetische Zusammensetzungen mit Polyol/Polyester Blockpolymeren

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine kosmetische Zusammensetzung mit einem Gehalt an bestimmten Blockpolymeren aus Polyolblöcken und Polyesterblöcken sowie Verfahren zur Haarbehandlung unter Verwendung der Blockpolymere.

Bei der Formgebung von Haaren wird im allgemeinen zwischen temporärer und dauerhafter, permanenter Haarverformung unterschieden. Eine temporäre Haarverformung erfolgt in der Regel unter Verwendung von Zusammensetzungen auf Basis von Lösungen oder Dispersionen haarfestigender Polymere. Derartige Produkte verleihen den Haaren durch den Polymerzusatz mehr oder weniger Halt, Volumen, Elastizität, Sprungkraft und Glanz. Diese Stylingprodukte erleichtern z.B. als Gel die Formgebung und Erstellung der Frisur, verbessern als Haarspray den Stand einer erstellten Frisur und erhöhen als Festigerschaum das Volumen des Haares. Nachteilig ist, dass die gewünschten Effekte nur von relativ kurzer Dauer sind und durch äußere Einflüsse wie Kämmen, Wind, hohe Luftfeuchtigkeit, Kontakt mit Wasser oder darauf Schlafen rasch wieder verloren gehen. Es ist dann in der Regel eine erneute, zeitaufwändige Frisurenerstellung und eine erneute Anwendung eines Stylingpräparates erforderlich. Eine permanente Haarverformung erfolgt in der Regel durch eine Dauerwellbehandlung. Hierbei werden Disulfidbindungen im Haar reduktiv gespalten, das Haar in die neue Form gebracht und durch oxidative Bildung neuer Disulfidbindungen fixiert. Nachteilig ist, dass durch die erforderliche chemische Behandlung des Haares mit Reduktions- und Oxidationsmitteln eine Beeinträchtigung der Haarstruktur nicht vermieden werden kann. Ein weiterer Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Haarumformung ist, dass es nicht möglich ist, eine Umformung in relativ einfacher Weise rückgängig zu machen, d.h. von einer Frisurenform ohne aufwändige Neuerstellung zu einer anderen zu gelangen.

- Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welches nach einer ersten Frisurenenerstellung ein einfaches, unaufwändiges und schnelles Restylen oder Wiederherstellen der Frisur ermöglicht, ohne dass beim Restylen eine erneute Anwendung der Zusammensetzung unbedingt erforderlich ist. Eine weitere Aufgabe bestand darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem es möglich ist, eine wiederherstellbare Haarumformung ohne schädigenden Eingriff in die Haarstruktur zu erreichen, insbesondere ein Verfahren, welches eine erneute Frisurenenerstellung nach auf äußere Einflüsse zurückzuführenden Deformationen einer ursprünglich erstellten Frisur erleichtert.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist eine kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten kosmetischen Grundlage mindestens ein Blockpolymer aus mindestens einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und mindestens zwei alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt. Ein Polyol im Sinne der Erfindung ist eine Verbindung, welche mindestens zwei 25 alkoholische Hydroxygruppen aufweist. Die Kohlenwasserstoffe können linear, verzweigt, gesättigt, ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Poly- und Oligoether sind polymere bzw. oligomere Verbindungen, deren organische Wiederholungseinheiten durch Ether-Funktionalitäten (C-O-C) zusammengehalten werden. Im Sinne der Erfindung haben Polyether mindestens 4 Ethergruppen und mindestens 5 30 Wiederholungseinheiten und Oligoether eine, zwei oder drei Ethergruppen und 2 bis 4 Wiederholungseinheiten.

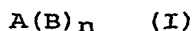
Erfindungsgemäß geeignete Blockpolymere bestehen vorzugsweise aus mindestens einem harten Segment und mindestens einem weichen Segment und weisen vorzugsweise mindestens zwei Übergangstemperaturen T_{trans} und T'_{trans} auf, wobei T'_{trans} oberhalb von Raumtemperatur (25°C) und T_{trans} unterhalb von T'_{trans} liegt.

Die Polymersegmente sind vorzugsweise Oligomere oder Di-hydroxykohlenwasserstoffe, insbesondere lineare Kettenmoleküle mit einem Molekulargewicht von beispielsweise 400 bis 30000, vorzugsweise 1000 bis 20000 oder 1500 bis 15000. Das Molekulargewicht der Blockpolymere kann beispielsweise von 30000 bis 1000000, vorzugsweise von 50000 bis 700000 oder von 70000 bis 400000 betragen. Sie weisen einen Kristallinitätsgrad von vorzugsweise 3 bis 80%, besonders bevorzugt von 3 bis 60% auf. Bei beiden Übergangstemperaturen kann es sich z.B. um Schmelztemperaturen T_m oder um Glasübergangstemperaturen T_g handeln. Oberhalb von T_{trans} weist das Polymer ein niedrigeres Elastizitätsmodul auf als unterhalb von T_{trans} . Das Verhältnis der Elastizitätsmodule unter- und oberhalb von T_{trans} ist vorzugsweise mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 20. Die untere Übergangstemperatur T_{trans} ist vorzugsweise größer als Raumtemperatur (25°C), insbesondere mindestens 30°C, besonders bevorzugt mindestens 35°C oder mindestens 40°C und ist diejenige Temperatur, bei deren Überschreiten die spontane Rückbildung der permanenten Form aus der deformierten oder aus der temporären Form erfolgt. T_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von gewöhnlich zu erwartenden Umgebungstemperaturen, dass bei Umgebungstemperatur keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der temporären Frisurenform auftritt. Geeignete Bereiche für T_{trans} sind z.B. von 25 bis 100°C, von 30 bis 75°C, von von 35 bis 70°C oder von 40 bis 60°C. Die obere Übergangstemperatur T'_{trans} liegt über T_{trans} und ist diejenige Temperatur, oberhalb der die Aufprägung der permanenten Form oder die Umprägung einer permanenten Form in eine neue permanente Form

erfolgt und durch deren Unterschreiten die permanente Form fixiert wird. T'_{trans} liegt vorzugsweise soweit oberhalb von T_{trans} , dass bei Erwärmung der Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} zur Wiederherstellung der permanenten Frisurenform oder zur

- 5 Neuerstellung einer temporären Frisurenform unter Beibehaltung der permanenten Frisurenform keine signifikante, unbeabsichtigte, thermisch induzierte Verformung der permanenten Frisurenform auftritt. Vorzugsweise liegt T'_{trans} mindestens 10°C , besonders bevorzugt mindestens 20°C oder mindestens 30°C oberhalb T_{trans} .
- 10 Die Differenz zwischen T'_{trans} und T_{trans} kann beispielsweise von 10 bis 80°C , von 20 bis 70°C oder von 30 bis 60°C betragen. Geeignete Bereiche für T'_{trans} sind z.B. von 40 bis 150°C , von 50 bis 100°C oder von 70 bis 95°C .

- 15 Geeignete Polymere P sind z.B. solche der allgemeinen Formel



- wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen oder von
- 20 einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol, abgeleitet ist, B einen Poly(hydroxycarbonsäure)block und n eine Zahl größer gleich zwei; vorzugsweise 2, 3 oder 4 bedeuten. Bevorzugt sind B-A-B Triblockpolymere, insbesondere Blockpolymere mit einem einzigen Polyolblock als Mittelblock, zwei endständigen
- 25 Polyesterblöcken aus Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen sowie mit endständigen alkoholischen Hydroxygruppen.

- A steht bevorzugt für Polyalkylenglykoether von mehrwertigen Alkoholen, Poly(tetrahydrofuran), Dimerdiol, Dimerdiololigoethern
- 30 und Oligoesterdiolen (Dihydroxyoligoester). Die Polyalkylenglykoether haben vorzugsweise 2 bis 6 C-Atome pro Alkylengruppe, besonders bevorzugt sind Poly(ethylenglycol) (PEG) und Poly(propylenglycol) (PPG). Dimerdiol ist die Bezeichnung für alpha,omega-C36-Diole, die durch Dimerisierung von Oleylalkohol

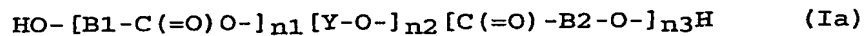
- oder durch Hydrierung von Dimerfettsäuren hergestellt werden können. Dimerfettsäure ist eine Mischung aliphatischer, verzweigter oder cyclischer C36-Dicarbonsäuren (Dimersäure), herstellbar durch Dimerisierung von Oleinsäure oder
- 5 Tallölfettsäure (TOFA). Dimerdiol ist erhältlich z.B. unter der Handelsbezeichnung Sovermol® 908. Dimerdiololigoether sind Oligomere von Dimerdiol, herstellbar durch säurekatalysierte Dehydratisierung von Dimerdiol. Bevorzugt sind Dimere, Trimere und Tetramere von Dimerdiol. Geeignete Handelsprodukte sind z.B.
- 10 Sovermol® 909 mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 oder Sovermol® 910 mit einem Molekulargewicht von ca. 2000. Oligoesterdiole (Dihydroxyoligoester) sind Reaktionsprodukte einer Oligomerisierung einer Dicarbonsäure mit einem Diol, wobei das Reaktionsprodukt zwei Hydroxygruppen aufweist. Geeignete
- 15 Dicarbonsäure sind beispielsweise C3- bis C20-Dicarbonsäuren, vorzugsweise aliphatische C4- bis C10-Dicarbonsäuren. Aliphatische Dicarbonsäuren sind z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure. Aromatische Dicarbonsäure
- 20 sind z.B. Phtalsäure und Terephtalsäure. Diolkomponenten der Oligoesterdiole sind z.B. C2- bis C30-Diole, vorzugsweise aliphatische C5- bis C20-Diole. Geeignet sind auch Glycerinmonoester, insbesondere Monoester von Glycerin mit aliphatischen C2- bis C30-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C5- bis
- 25 C20-Monocarbonsäuren.

- Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann gebildet werden aus Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Monohydroxymonocarbonsäuren, die bis zu 30 C-Atome aufweisen können sowie aus deren Lactonen oder
- 30 Lactiden. Der Poly(hydroxycarbonsäure)block B kann auch ein Copolymer aus zwei oder mehr verschiedenen Hydroxycarbonsäuren sein. Hydroxycarbonsäuren können sein: gesättigte oder ungesättigte aliphatische Hydroxycarbonsäuren, aromatische Hydroxycarbonsäuren, alpha-Hydroxycarbonsäuren, beta-

Hydroxycarbonsäuren, omega-Hydroxycarbonsäuren, Hydroxyfettsäuren. Alpha-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. Glykolsäure, Milchsäure oder Mandelsäure. Beta-Hydroxycarbonsäuren sind z.B. beta-Hydroxyalkansäuren wie z.B. beta-Hydroxybuttersäure oder beta-Hydroxyvaleriansäure. Hydroxyfettsäuren sind z.B. 12-Hydroxystearinsäure oder Ricinolsäure. Aromatische Hydroxysäuren sind beispielsweise Hydroxybenzoesäuren, z.B. Salicylsäure.

B steht bevorzugt für Poly(ϵ -caprolacton), Polylactiden, Polyglycoliden, Poly(lactid-co-glycolid), Poly(pentadecalacton), Poly(caprolacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-lactid), Poly(pentadecalacton-co-caprolacton). Ein insbesondere bevorzugter, erfindungsgemäß einzusetzender Polyester ist ein Polyester auf der Basis von Lactideinheiten oder Pentadecalactoneinheiten.

Bevorzugte Blockcopolymere sind solche der allgemeinen Formel



B1 und B2 sind gleich oder verschieden und stehen für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40, vorzugsweise mit 2 bis 20 C-Atomen. Y steht für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise für Ethylen- und/oder Propylengruppen, oder für einen Block aus Dimerdiol, Dimerdiololigoether oder Oligoesterdiol, und wobei n_1 , n_2 und n_3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer oder gleich Null sind, wobei sowohl n_2 als auch die Summe n_1+n_3 größer als Null sind.

Besonders bevorzugt sind Polymere der Formel (Ia), wobei B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n_1 , n_2 und n_3 größer Null sind und so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Polymers größer oder gleich 2000 ist. Geeignet sind z.B. Blockcopolymere mit einem Polyethylenglykolmittelblock und Endblöcken aus Polymilchsäure oder Poly- ϵ -caprolacton, wobei die Endblöcke an den Enden mit

Hydroxygruppen substituiert sind, der Mittelblock ein Molekulargewicht im Bereich von 500 bis 20000, vorzugsweise 2000 bis 10000 aufweist und das mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers von 2000 bis 50000, vorzugsweise von 3000 bis 25000 beträgt.

Der Vorteil der Copolymere mit Blockstruktur ist, dass sich die unterschiedlichen Eigenschaften und Funktionen der Blöcke in einem Polymer kombinieren lassen. Die Eigenschaften der Blöcke, wie z.B. die Hydrophilie, die Affinität zum Haar oder die Übergangstemperaturen, lassen sich dabei unabhängig voneinander einstellen.

Zur Herstellung der Blockcopolymere kann beispielsweise ein oligomeres oder polymeres Diol als difunktionaler Initiator für eine ringöffnende Polymerisation (ROP) verwendet werden. Der Initiator stellt dann den A-Block dar. Als Initiator werden bevorzugt Polyetherdiole eingesetzt, welche in verschiedenen Molgewichten kommerziell erhältlich sind. Bevorzugt verwendet wird PEO oder PEG mit einem Molgewicht von 4000 bis 8000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 6000 und 8000 g/mol, was der A-Blocklänge entspricht.

Weitere, bevorzugte Diole sind

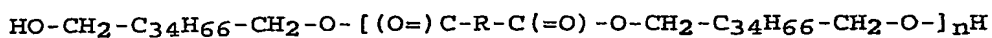
- Dimerdiol (Dimerfettdiol), kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen Sovermol® 908, mit einem Molekulargewicht von 550 g/mol. Die Herstellung von Dimerdiol ist bekannt. Dimerdiol kann beispielsweise durch Hydrierung von dimerer Ölsäure und/oder deren Ester gemäß der deutschen Patentschrift DE-B 17 68 313 hergestellt werden. Die allgemeine Formel lautet $\text{HO-CH}_2\text{-C}_{34}\text{H}_{66}\text{-CH}_2\text{-OH}$.
- Dimerdiololigoether, kommerziell erhältlich unter den Handelsnamen Sovermol® 909, mit einem Molekulargewicht von ca. 1000 g/mol, und Sovermol® 910, mit einem Molekulargewicht von ca. 2000 g/mol. Die allgemeine Formel lautet $\text{HO-CH}_2\text{-C}_{34}\text{H}_{66}\text{-CH}_2\text{-}$

$O-[CH_2-C_{34}H_{66}-CH_2-O]_nH$ wobei n eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 ist.

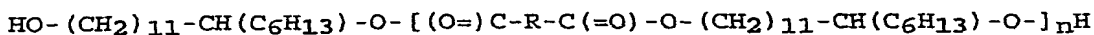
- 5 - Oligoesterdiole mit Molekulargewichten zwischen 1000 und 6000 g/mol, die ausgehend von Dicarbonsäuren und Diolen auf Fettbasis synthetisiert wurden. Bei den Diolen auf Fettbasis handelt es sich insbesondere um lineare oder verzweigte aliphatische C_2 - bis C_{14} -Diole, 12-Hydroxystearylalkohol, Dimerfettdiol, Dimerfettdiololigoether mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 2000, und Glycerinmonoester mit 10 Oleinsäure, Stearinsäure oder Laurinsäure. Bei den Dicarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um Dimerfettsäure, Adipinsäure und Azelainsäure.

- 15 Die Oligoesterdiole der folgenden allgemeinen Formeln sind geeignet:

Oligoesterdiole des Dimerdiols:

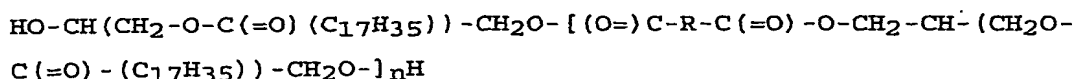


Oligoesterdiole des 12-Hydroxystearylalkohols:



- 20 Insbesondere bevorzugt sind Hydroxystearylalkohol-adipat-diol und Hydroxystearylalkohol-azeleat-diol.

Oligoesterdiole des Glycerolmonostearats:



- 25 In allen Formeln steht R für lineare, aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 36 C-Atomen und n für Zahlen größer oder gleich 1, vorzugsweise größer oder gleich 2.

- 30 Die Herstellung von Oligoesterdiolen aus Diolen und Dicarbonsäuren ist im Stand der Technik bekannt. Die Herstellung kann mit oder ohne Einsatz von Katalysatoren erfolgen. Als Katalysatoren können alle Veresterungskatalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder p-Toululsulfonsäure verwendet werden. Auch Zinnverbindungen wie Zinndioctoat,

Zinnoxid und Zinnoxalat bzw. Titanverbindungen wie z.B. Titan(IV)isopropoxid können in Frage kommen. Bevorzugt sind p-Toluolsulfonsäure und Titan(IV)isopropoxid.

- 5 Zur Einführung der B-Blöcke können zyklische Ester oder Diester verwendet werden, wie z.B. Dilactid, Diglycolid, p-Dioxanon, ϵ -Caprolacton, ω -Pentadecalacton oder deren Mischungen. Bevorzugt verwendet wird Dilactid, L,L-Dilactid oder ω -Pentadecalacton. Die Reaktion erfolgt bevorzugt in der Masse, optional unter Zusatz
- 10 eines Katalysators, wie z.B. Dibutylzinn(IV)oxid, Dibutylzinn(IV)dilaurat, Zinn(II)dilaurat, Zinn(II)octanoat, Titan(IV)isopropoxid oder Lithiumchlorid. Bevorzugt sind Dibutylzinn(IV)oxid und Zinn(II)octanoat, insbesondere Dibutylzinn(IV)oxid. Wenn ein Katalysator eingesetzt wird, dann
- 15 kann das in Mengen von 0,1 bis 0,3 mol% erfolgen. Da viele der möglichen Katalysatoren, insbesondere die Zinnverbindungen toxisch sind, muss bei einem Einsatz der Triblockcopolymere in Materialien für den kosmetischen oder medizinischen Bereich der im Copolymer verbleibende Katalysatorrest entfernt werden. Die jeweiligen
- 20 Verfahrensbedingungen sind dem Fachmann bekannt und durch die nachfolgenden Beispiele illustriert.

- Die B-Blocklänge kann über das molare Verhältnis von Monomer zu Initiator variabel eingestellt werden. Der
- 25 Gewichtsanteil an A-Blöcken in den Blockcopolymeren beträgt vorzugsweise 40 bis 90 %.

- Weitere geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise Multi-blockcopolymere, die erhältlich sind durch Reaktion eines Diols
- 30 als Initiator (Block A) zunächst mit einem ersten Monomer (Block B), dann mit einem zweiten Monomer (Block C).

Geeignete Blockcopolymere sind beispielsweise auch sternförmige Blockcopolymere, die erhältlich sind, wenn anstelle des Diols ein

Triol oder Tetrol als Initiator verwendet wird. Als trifunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches Glycerin-ethoxylat bzw. Glycerin-propoxylat oder Glycerin-propoxylat-*b*-ethoxylat mit einem
5 Molgewicht von 200 bis 6000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 1000 und 3000 g/mol. Als tetrafunktionelle Initiatoren werden bevorzugt verwendet: kommerziell erhältliches Pentaerythrit-ethoxylat bzw. Pentaerythrit-propoxylat oder
10 Pentaerythrit-propoxylat-*b*-ethoxylat mit einem Molgewicht von 200 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt mit einem Molgewicht von 500 und 2000 g/mol. Grundsätzlich sind auch Diblockcopolymere geeignet.

Die beschriebenen Blockpolymere sind an den Enden bevorzugt mit
15 Hydroxygruppen ausgestattet.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen für die Haarbehandlung enthalten mindestens eines der oben genannten Blockpolymere in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 25 Gew.%, besonders
20 bevorzugt von 0,1 bis 15 Gew.% in einem geeigneten, vorzugsweise flüssigen, zähflüssigen oder halbfesten Medium. Die Zusammensetzung kann als Lösung, Dispersion, Emulsion, Suspension oder Latex vorliegen. Das flüssige Medium ist vorzugsweise kosmetisch akzeptabel und physiologisch unbedenklich.

25 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung liegt im allgemeinen als Lösung oder Dispersion in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Besonders bevorzugt sind wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind z.B.
30 aliphatische C1- bis C4-Alkohole oder ein Gemisch von Wasser mit einem dieser Alkohole. Es können jedoch auch andere organische Lösungsmittel eingesetzt werden, wobei insbesondere unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan, cyclische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan und Cyclohexan,

organische lineare oder cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder flüssige organische Ester, z.B. Ethylacetat zu nennen sind. Weiterhin sind auch Lösungsmittel auf Silikonbasis geeignet, insbesondere Silikonöle auf Basis linearer oder cyclischer

- 5 Polydimethylsiloxane (Dimethicone oder Cyclomethicone). Die Lösungsmittel liegen bevorzugt in einer Menge von 0,5 bis 99 Gew.%, besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 90 Gew.% vor.

- 10 Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.% mindestens eines haarpflegenden, haarfestigenden und/oder haarfärbenden Wirkstoffes enthalten.

- Haarfestigende Wirkstoffe sind insbesondere die bekannten, herkömmlichen filmbildenden und haarfestigenden Polymeren. Das
- 15 filmbildende und haarfestigende Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein und nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren Charakter haben. Ein derartiger Polymerzusatz, der in Mengen von 0,01 bis 25 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.%
- 20 enthalten sein kann, kann auch aus einem Gemisch von mehreren Polymerern bestehen und durch den Zusatz von weiteren Polymeren mit verdickender Wirkung in seinen haarfestigenden Eigenschaften modifiziert werden. Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei
- 25 Anwendung in 0,01 bis 5%-iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

- Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende,
- 30 haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder

Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000 g/mol eingesetzt werden. Unter den geeigneten synthetischen, filmbildenden anionischen Polymeren sind zu nennen Crotonsäure/Vinylacetat Copolymere und Terpolymere aus Acrylsäure, Ethylacrylat und N-t-Butylacrylamid. Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich niedermolekulares Chitosan mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 70.000 g/mol oder hochmolekulares Chitosan, organolösliche Derivate des Chitosans, Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden, chinesisches Balsamharz, Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form. Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. Copolymere aus Octylacrylamid, t-Butylaminoethylmethacrylat sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern. Unter den kationischen Polymeren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats- und -methacrylats, wie z.B. mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon/Dimethylaminomethacrylat Copolymere zu nennen. Weitere kationische Polymere sind z.B. das Copolymerisat des Vinylpyrrolidons mit Vinylimidazoliummethochlorid, das Terpolymer aus Dimethyldiallylammoniumchlorid, Natriumacrylat und Acrylamid, das Terpolymer aus Vinylpyrrolidon, Dimethylaminoethylmethacrylat und Vinylcarprolactam, das quaternierte Ammoniumsalz, hergestellt aus Hydroxyethylcellulose und einem mit Trimethylammonium substituierten Epoxid, das Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer und diquaternäre Polydimethylsiloxane.

Die Konsistenz des erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittels kann durch den Zusatz von Verdickern erhöht werden. Hierfür sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol geeignet. Auch

- 5 Copolymere aus Acrylsäure und Acrylamid (Natriumsalz) mit einem Molekulargewicht von 2.000.000 bis 6.000.000 g/mol, Sclerotium Gum und Copolymere der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind geeignet.

- 10 Ein erfindungsgemäßes kosmetisches Mittel kann in verschiedenen Applikationsformen Anwendung finden, wie beispielsweise in Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels, eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Nonaerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Nonaerosolschaums, einer O/W- oder W/O-
15 Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines Haarwachses.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Aerosolsprays vorliegt, so enthält es zusätzlich 15 bis 85 Gew.%, bevorzugt 25 bis 75 Gew.% eines Treibmittels und wird in einem

- 20 Druckbehälter mit Sprühkopf abgefüllt. Als Treibmittel sind niedere Alkane, wie z.B. n-Butan, Isobutan und Propan, oder auch deren Gemische sowie Dimethylether oder Fluorkohlenwasserstoffe wie F 152a (1,1-Difluorethan) oder F 134 (Tetrafluorethan) sowie ferner bei den in Betracht kommenden Drücken gasförmig vorliegende
25 Treibmittel, wie N₂, N₂O und CO₂ sowie Gemische der vorstehend genannten Treibmittel geeignet.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines versprühbaren Non-Aerosol Haarsprays vorliegt, so wird es mit
30 Hilfe einer geeigneten mechanisch betriebenen Sprühvorrichtung versprüht. Unter mechanischen Sprühvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Versprühen einer Zusammensetzung ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Sprühvorrichtung kann beispielsweise

eine Sprühpumpe oder ein mit einem Sprühventil versehener elastischer Behälter, in dem das erfindungsgemäße kosmetische Mittel unter Druck abgefüllt wird, wobei sich der elastische Behälter ausdehnt und aus dem das Mittel infolge der Kontraktion des elastischen Behälters bei Öffnen des Sprühventils
5 kontinuierlich abgegeben wird, verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarschaumes (Mousse) vorliegt, so enthält es mindestens eine
10 übliche, hierfür bekannte schaumgebende Substanz. Das Mittel wird mit oder ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum in das Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen. Ein erfindungsgemäßes Produkt weist als zusätzliche Komponente eine Vorrichtung zum Verschäumen der
15 Zusammensetzung auf. Unter Vorrichtungen zum Verschäumen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit mit oder ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer oder ein
20 Aerosolschaumkopf verwendet werden.

Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haargels vorliegt, so enthält es zusätzlich mindestens eine gelbildende Substanz in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 10,
25 besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.%. Die Viskosität des Gels beträgt vorzugsweise von 100 bis 50.000 mm²/s, besonders bevorzugt von 1.000 bis 15.000 mm²/s bei 25°C, gemessen als dynamische Viskositätsmessung mit einem Bohlin Rheometer CS, Messkörper C25 bei einer Schergeschwindigkeit von 50 s⁻¹.

30 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarwachses vorliegt, so enthält es zusätzlich wasserunlösliche Fett- oder Wachsstoffe oder Stoffe, die der Zusammensetzung eine wachsähnliche Konsistenz verleihen, in einer Menge von

vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%. Geeignete wasserunlösliche Stoffe sind beispielsweise Emulgatoren mit einem HLB-Wert unterhalb von 7, Silikonöle, Silikonwachse, Wachse (z.B. Wachsalkohole, Wachssäuren, Wachsester, sowie insbesondere natürliche Wachse wie Bienenwachs, Carnaubawachs, etc.), Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester oder hochmolekulare Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 800 bis 20.000, vorzugsweise von 2.000 bis 10.000 g/mol.

- 5 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarlotion vorliegt, so liegt es als im wesentlichen nicht-viskose oder gering viskose, fließfähige Lösung, Dispersion oder Emulsion mit einem Gehalt an mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.% eines kosmetisch verträglichen Alkohols vor. Als Alkohole können insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen C1- bis C4-Alkohole wie z.B. Ethanol und Isopropanol verwendet werden.

- 20 Wenn das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel in Form einer Haarcreme vorliegt, so liegt es vorzugsweise als Emulsion vor und enthält entweder zusätzlich viskositätsgebende Inhaltsstoffe in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.% oder die erforderliche Viskosität und cremige Konsistenz wird durch Micellbildung mit Hilfe von geeigneten Emulgatoren, Fettsäuren, Fettalkoholen, Wachsen etc. in üblicher Weise aufgebaut.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel in der Lage, gleichzeitig sowohl eine verbesserte Frisurengestaltung als auch eine Haarfärbung zu ermöglichen. Das Mittel ist dann als färbendes Haarbehandlungsmittel wie z.B. als Farbfestiger, Färbecreme, Färbeschaum etc. formuliert. Es enthält dann mindestens einen färbenden Stoff. Hierbei kann es sich um organische Farbstoffe, insbesondere um sogenannte direktziehnde Farbstoffe oder auch um anorganische Pigmente handeln.

Die Gesamtmenge an Farbstoffen beträgt in dem erfindungsgemäßen Mittel etwa 0,01 bis 7 Gew.%, vorzugsweise etwa 0,2 bis 4 Gew.%. Für das erfindungsgemäße Mittel geeignete direktziehende

- 5 Farbstoffe sind beispielsweise Triphenylmethanfarbstoffe, aromatische Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe, kationische oder anionische Farbstoffe. Weitere zur Haarfärbung bekannte und übliche Farbstoffe, die in dem erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten sein können, sind unter anderem in E.
- 10 Sagarin, "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers Inc., New York (1957), Seiten 503 ff. sowie H. Janistyn, "Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe", Band 3 (1973), Seiten 388 ff. und K. Schrader "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Auflage (1989), Seiten 782-815 beschrieben.

- 15 Geeignete haarfärbende Pigmente sind im Anwendungsmedium praktisch unlösliche Farbmittel und können anorganisch oder organisch sein. Auch anorganisch-organische Mischpigmente sind möglich. Bei den Pigmenten handelt es sich vorzugsweise nicht um Nanopigmente. Die
- 20 bevorzugte Teilchengröße beträgt 1 bis 200 μm , insbesondere 3 bis 150 μm , besonders bevorzugt 10 bis 100 μm . Bevorzugt sind anorganische Pigmente.

- Das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthält vorzugsweise
- 25 zusätzlich mindestens einen haarpflegenden Stoff in einer Menge von 0,01 bis 10, besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.%. Bevorzugte haarpflegende Stoffe sind Silikonverbindungen sowie kationaktive Stoffe, die auf Grund von kationischen oder
- 30 kationisierbaren Gruppen, insbesondere primären, sekundären, tertiären oder quaternären Amingruppen eine Substantivität zu menschlichem Haar aufweisen. Geeignete kationaktive Stoffe sind ausgewählt aus kationischen Tensiden, betainischen, amphoteren Tensiden, kationischen Polymeren, Silikonverbindungen mit

kationischen oder kationisierbaren Gruppen, kationisch derivatisierten Proteinen oder Proteinhydrolysaten und Betain.

Geeignete Silikonverbindungen sind z.B. Polydimethylsiloxan (INCI: 5 Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (INCI: Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (INCI: Cyclomethicon), Trimethyl(octadecyloxy)silan (INCI: Stearoxymethyltrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (INCI: Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer 10 mit Hydroxyendgruppen (INCI: Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (INCI: Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (INCI: Dimethiconcopolyol Acetat), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit 15 Trimethylsilylendgruppen (INCI: Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind Dimethicone, Cyclomethicone und Dimethiconole. Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol. Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der 20 INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

Üblicherweise können dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel weitere bekannte kosmetische Zusatzstoffe beigelegt werden, z.B. 25 nichtfestigende, nichtionische Polymere wie Polyethylenglykole, nichtfestigende, anionische und natürliche Polymere sowie deren Mischungen in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.%. Auch Parfümöle in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, Trübungsmittel wie Ethylenglykoldistearat in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, 30 Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen Tenside wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäurealkanolamide wie die Ester der hydrierten Rizinusölfettsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.%, außerdem

Feuchthaltemittel, Anfärbestoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien und Konservierungsstoffe in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine oben beschriebene, erfindungsgemäße Zusammensetzung auf das Haar aufgebracht wird,
 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar unter
 - 10 Wärmeeinwirkung in eine bestimmte Form gebracht wird und
 - anschließend die Form durch Abkühlen fixiert wird.

- Die Formgebung der Haare erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} und die Haarform wird
- 15 durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert. Raumtemperatur bedeutet in der Regel Umgebungstemperatur, vorzugsweise mindestens 20°C, bei wärmerem Klima vorzugsweise mindestens 25°C. Das Aufbringen der Zusammensetzung auf das Haar kann auf verschiedene Weisen erfolgen, z.B. direkt durch
- 20 Versprühen oder indirekt durch Aufbringen zunächst auf die Hand oder auf ein geeignetes Hilfsmittel wie z.B. Kamm, Bürste etc. und anschließendem Verteilen im bzw. auf dem Haar. Die Konsistenz der Zusammensetzung kann beispielsweise diejenige sein einer Lösung, Dispersion, Lotion, verdickten Lotion, Gel, Schaum, einer
- 25 halbfesten Masse, cremeartig oder wachsartig.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufprägung einer zweiten Frisurenform auf eine einprogrammierte, abrufbare erste Frisurenform. Hierbei wird zunächst eine durch das
- 30 oben genannte Verfahren programmierte Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} oder zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt. Anschließend wird das Haar in die gewünschte zweite (temporäre) Form gebracht und die zweite Form wird durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch das oben genannte Verfahren einprogrammierten ersten Frisur (permanente Form). Hierfür wird
- 5 eine Frisur in einer temporären Form oder eine durch Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt. Die permanente Form bildet sich dabei spontan und selbsttätig zurück.
- 10 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Umprogrammierung einer zuvor nach dem oben genannten Verfahren programmierten permanenten Frisurenform in eine andere, neue permanente Form. Hierzu wird die ursprüngliche Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt und das Haar in eine neue Form gebracht.
- 15 Anschließend wird die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert.

- Frisur oder Frisurenform im Sinne der Erfindung ist breit zu verstehen und umfaßt beispielsweise auch den Grad der Wellung oder
- 20 den Grad der Glattheit von Haaren. Eine programmierte Frisur im Sinne der Erfindung ist eine Ansammlung von Haaren, die durch vernetzte und in einer permanenten Form fixierte Formgedächtnispolymere eine bestimmte Form aufweisen. Wiederherstellung einer programmierten Frisur im Sinne der
- 25 Erfindung bedeutet, dass sich die programmierte Frisurenform nach einer Deformation in einem erkennbarem Ausmaß, vorzugsweise zu mindestens 60%, besonders bevorzugt zu mindestens 80% zurückbildet, bezogen auf die Form, die nach einem ersten Relaxationszyklus entsteht. Der Grad der Wiederherstellung kann
- 30 beispielsweise durch Längenmessung einer Haarlocke oder einer Haarsträhne erfolgen. Unter Kaltverformung einer Frisur ist eine Frisurenänderung bei Umgebungstemperatur, ohne Zuführung von zusätzlicher Wärme durch einen Haartrockner oder ähnliche Geräte zu verstehen. Die Verformung kann dabei mechanisch verursacht

sein, z.B. durch bloßes Aushängen der Locken unter Schwerkrafteinwirkung, durch Kämmen oder Bürsten der Haare, durch Wind oder Feuchtigkeit, durch mechanische Einflüsse während des Schlafens oder Liegens etc..

5

Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, aus denen sich Materialien herstellen lassen mit der Eigenschaft, dass sich ihnen eine beliebige Form (permanente Form) aufprägen läßt, in die sie sich nach einer Deformation oder nach Aufprägen einer zweiten Form (temporäre Form) spontan und ohne äußere Krafteinwirkung durch blosses Erwärmen oder durch einen anderen energetischen Stimulus zurückverwandeln. Deformation und Rückverwandlung (recovery) sind dabei mehrfach möglich. Der Grad der Erreichung der ursprünglichen, permanenten Form ist bei einem ersten Relaxationszyklus, bestehend aus Deformation und Rückverwandlung, in der Regel etwas geringer als bei nachfolgenden Zyklen, vermutlich wegen der Beseitigung von anfänglich noch vorhanden Fehlstellen, Texturen etc.. Ein besonders hoher Rückverwandlungsgrad wird dann aber bei den nachfolgenden Relaxationszyklen erreicht. Der Grad der Rückverwandlung beträgt beim ersten Relaxationszyklus vorzugsweise mindestens 30%, besonders bevorzugt mindestens 50% und bei den nachfolgenden Relaxationszyklen vorzugsweise mindestens 60%, besonders bevorzugt mindestens 80%. Er kann aber auch 90% und mehr betragen. Der Grad der Rückverwandlung kann gemessen werden wie bei üblichen curl retention Messungen durch einfache Längenmessung einer behandelten Haarlocke oder durch bekannte, geeignete Zug-Dehnungs-Experimente.

Physikalisch vernetzbare Formgedächtnispolymere im Sinne der Erfindung sind Polymere, bei denen das Fixieren der aufgeprägten permanenten Form durch Vernetzung aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen erfolgt. Eine Vernetzung durch physikalische Wechselwirkungen kann dadurch erfolgen, dass sich bestimmte Segmente der Polymerketten zu kristallinen Bereichen

zusammenlagern. Bei den physikalischen Wechselwirkungen kann es sich um charge transfer Komplexe, um Wasserstoffbrückenbindungen, um dipolare oder hydrophobe Wechselwirkungen, um van der Waals-Wechselwirkungen oder um ionische Wechselwirkungen von

5 Polyelektrolytsegmenten handeln. Die Wechselwirkungen können zwischen verschiedenen Segmenten innerhalb eines Polymerstranges (intramolekular) und/oder zwischen verschiedenen Polymersträngen (intermolekular) erfolgen. Die Ausbildung der Wechselwirkungen kann beispielsweise durch Abkühlen (insbesondere im Falle von

10 Kristallisationen) und/oder durch Trocknen, d.h. durch Entfernen von Lösungsmitteln ausgelöst werden.

Figur 1 zeigt schematisch das Verfahren zur Haarbehandlung. Eine Haarsträhne wird auf einen Wickelkörper gewickelt und mit einer

15 erfindungsgemäßen, ein Blockpolymer enthaltenden flüssigen Zusammensetzung besprüht. Durch Wärmebehandlung mit einer geeigneten Energiequelle, z.B. einem Haartrockner wird die gewünschte Form fixiert. Zum Schluß wird der Wickelkörper entfernt.

20

Figur 2 zeigt die Deformation einer ursprünglich erstellten Frisurenform und deren Wiederherstellung. Die Haarlocke in der ursprünglichen (permanenten) Form hat die Länge l_0 . Die Locke in der deformierten Form hat die Länge l_1 . Die Locke in der

25 wiederhergestellten Form hat die Länge l_2 . Der Wiederherstellungsgrad (Recovery) berechnet sich nach:

$$\text{Recovery} = (l_1 - l_2) / (l_1 - l_0).$$

Als Maß zur Beurteilung der Formgedächtniseigenschaften einer

30 Zusammensetzung kann der Memory-Faktor dienen, in welchem sowohl die Umformbarkeit einer permanenten Frisurenform in eine temporäre Form (Formfaktor) als auch die Rückstellung der permanenten Form aus der temporären Form (Rückstellfaktor, Wiederherstellungsgrad) berücksichtigt werden. Wird von einer glatten Strähne ausgegangen,

auf die eine Lockenform als permanente Form aufgeprägt wird und auf die anschließend eine zweite, glatte Form als temporäre Form aufgeprägt wird, so kann der Formfaktor bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Glättung	Formfaktor
Durchgehend stark wellig	0
Schwach wellig von Ansatz bis Spitze	1
Haaransatz glatt, Spitze als Locke	2
Haaransatz glatt, Krümmung in der Spitze	3
Durchgehend glatt von Ansatz bis Spitze	4

5

Der Rückstellfaktor kann bestimmt werden nach folgenden Kriterien:

Grad der Rückstellung der permanenten Form	Rückstellfaktor
0%	0
30%	1
40%	2
50%	3
60%	4
75%	5
100%	6

Der Memory-Faktor M ergibt sich aus dem jeweiligen Formfaktor f, dem maximalen Formfaktor F=4, dem jeweiligen Rückstellfaktor r und dem maximalen Rückstellfaktor R=6 gemäß

$$M = (f/F) * (r/R) * 100$$

Der Memoryfaktor soll idealerweise nicht unter 20 liegen, bevorzugt mindestens 25 oder mindestens 30, besonders bevorzugt zwischen 35 und 100.

15

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Die Herstellung der in den folgenden Beispielen verwendeten Triblockcopolymere erfolgt unter Verwendung der jeweiligen den Mittelblock bildenden Diolen als Initiator und Veresterung mit den
 5 jeweiligen die Endblöcke bildenden Polyestern mittels üblicher Veresterungsreaktionen.

Herstellung eines Oligoesterdiols

Dicarbonsäure (1 mol) und Diol (1,2 bis 1,5 mol) werden bei 100 °C
 10 unter Rühren vermischt. Die Veresterungsreaktion wurde dann durch Zugabe von p-Toluolsulfonsäure (1 - 5 Gew.% bezogen auf die Gesamtmasse) gestartet. Nach Beendigung der Reaktion wird die Temperatur auf 40 °C abgekühlt und Methylenchlorid zum Lösen der
 15 Reaktionmasse zugegeben. Das Produkt wird in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die mittleren Molmassen werden mittels GPC (Kalibrierung mit Polystyrol) bestimmt.

Beispiele 1 bis 56

20 Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Blockcopolymere in Ethanol/Wasser (50:50) oder Ethanol/Wasser/ Aceton (45:45:10) hergestellt.

Mittelblock	Endblöcke	Mn	Beispiel Nr.
PEG-4k	PDL	6000	1
PEG-6k	PDL	8000	2
PEG-8k	PDL	10000	3
PEG-8k	PDL	12000	4
PEG-8k	P-LL-LA	10000	5
PEG-8k	P-LL-LA	9000	6
PEG-4k	P-DL-LA	10000	7
PEG-6k	P-DL-LA	10000	8
PEG-8k	P-DL-LA	10000	9
PEG-6k	PCL	8000	10

PEG-6k	PCL	10000	11
PEG-8k	PCL	10000	12
PEG-8k	PCL	12000	13
PEG-8k	PCL	15000	14
PEG-6k	P (CL-co-DL-LA) 30:10	10000	15
PEG-6k	P (CL-co-DL-LA) 20:20	10000	16
PEG-6k	P (CL-co-DL-LA) 10:30	10000	17
PEG-6k	P (CL-co-LL-LA) 30:10	10000	18
PEG-6k	P (CL-co-LL-LA) 20:20	10000	19
PEG-6k	P (CL-co-LL-LA) 10:30	10000	20
PEG-6k	P (CL-co-PDL) 30:10	10000	21
PEG-6k	P (CL-co-PDL) 20:20	10000	22
PEG-6k	P (CL-co-PDL) 10:30	10000	23
PEG-6k	P (LL-LA-co-PDL) 30:10	10000	24
PEG-6k	P (LL-LA-co-PDL) 20:20	10000	25
PEG-6k	P (LL-LA-co-PDL) 10:30	10000	26
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	10000	27
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	12000	28
PEG-6k	PCL-b-P-DL-LA	15000	29
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	10000	30
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	12000	31
PEG-8k	PCL-b-P-DL-LA	15000	32
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	10000	33
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	12000	34
PEG-6k	PCL-b-P-LL-LA	15000	35
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	10000	36
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	12000	37
PEG-8k	PCL-b-P-LL-LA	15000	38
PEG-6k	PCL-b-PPDL	10000	39
PEG-6k	PCL-b-PPDL	12000	40
PEG-6k	PCL-b-PDL	15000	41
PEG-8k	PCL-b-PPDL	10000	42
PEG-8k	PCL-b-PPDL	12000	43

PEG-8k	PCL- <i>b</i> -PDL	15000	44
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	45
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	46
PEG-6k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	47
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	48
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	49
PEG-8k	P-LL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	50
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	51
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	52
PEG-6k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	53
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	10000	54
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	12000	55
PEG-8k	P-DL-LA- <i>b</i> -PPDL	15000	56

Beispiele 57 bis 100

Es werden ca. 2-3%ige Zusammensetzungen der folgenden Block-

- 5 copolymere in Ethanol/Wasser/Aceton (25:25:50) hergestellt.

Mittelblock	Endblöcke	Mn	Beispiel Nr.
Dimerdiol	PPDL	5000	57
Dimerdiol	PPDL	10000	58
Dimerdiol	P-LL-LA	5000	59
Dimerdiol	P-LL-LA	10000	60
Dimerdiol	P-DL-LA	5000	61
Dimerdiol	P-DL-LA	10000	62
Dimerdiol	PCL	5000	63
Dimerdiol	PCL	10000	64
D-OEt 1000	PPDL	5000	65
D-OEt 1000	PPDL	10000	66
D-OEt 1000	P-LL-LA	5000	67
D-OEt 1000	P-LL-LA	10000	68
D-OEt 1000	P-DL-LA	5000	69
D-OEt 1000	P-DL-LA	10000	70

D-OEt 1000	PCL	5000	71
D-OEt 1000	PCL	10000	72
D-OEt 2000	PPDL	5000	73
D-OEt 2000	PPDL	10000	74
D-OEt 2000	P-LL-LA	5000	75
D-OEt 2000	P-LL-LA	10000	76
D-OEt 2000	P-DL-LA	5000	77
D-OEt 2000	P-DL-LA	10000	78
D-OEt 2000	PCL	5000	79
D-OEt 2000	PCL	10000	80
D-OEs 1000	PPDL	10000	81
D-OEs 1000	PCL	10000	82
D-OEs 1000	P-LL-LA	10000	83
D-OEs 1000	P-DL-LA	10000	84
D-OEs 2000	PPDL	10000	85
D-OEs 2000	PCL	10000	86
D-OEs 2000	P-LL-LA	10000	87
D-OEs 2000	P-DL-LA	10000	88
D-OEs 3000	PPDL	10000	89
D-OEs 3000	PCL	10000	90
D-OEs 3000	P-LL-LA	10000	91
D-OEs 3000	P-DL-LA	10000	92
D-OEs 4000	PPDL	10000	93
D-OEs 4000	PCL	10000	94
D-OEs 4000	P-LL-LA	10000	95
D-OEs 4000	P-DL-LA	10000	96
D-OEs 5000	PPDL	10000	97
D-OEs 5000	PCL	10000	98
D-OEs 5000	P-LL-LA	10000	99
D-OEs 5000	P-DL-LA	10000	100

Beispiele: Haarbehandlung mit Triblockcopolymeren

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5
Blockcopolymer 1	3 Gew. %				
Blockcopolymer 5		3 Gew. %			
Blockcopolymer 6			3 Gew. %		
Blockcopolymer 10				3 Gew. %	
Blockcopolymer 16					3 Gew. %
Behandlung	Wärme	Wärme	Wärme	Wärme	Wärme
Lösungsmittel	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W 50/50	Et/W/Ac 45/45/1 0	Et/W 50/50
T _{trans} , T' _{trans} [°C]	57, 85	40, 57	40, 56	44, 53	50-60
Memory-Faktor M	25	42	40	30	40

Ac = Aceton, W = Wasser, Et = Ethanol

Haarbeschichtung und Herstellung der permanenten Form:

- 5 Eine mit Wasser befeuchtete Haarsträhne einer Länge von 20 cm wird auf einen Haarwickler aufgedreht und die Polymerlösung wird aufgetragen (20-30 mg Polymer/g Haar). Die behandelte Strähne wird 30 min auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (etwa 25°C) wird der
- 10 Haarwickler entfernt. Die gelockte Strähne (aufgeprägte permanente Form) hatte eine Länge von etwa 4,5 cm.

Herstellung der temporären Form und Wiederherstellung der permanenten Form:

- 15 Zur Herstellung der temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne auf ca. 55°C erwärmt, auf ihre ursprüngliche, volle Länge gestreckt (20 cm) und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Wiederherstellung der permanenten Form wird die glatte Strähne auf ca. 55°C erwärmt. Die Strähne zog
- 20 sich bei dieser Temperatur spontan zusammen zur permanenten Form (gelockt).

Zur erneuten Herstellung einer temporären Form (z.B. glatt) wird die gelockte Strähne noch einmal auf 55 °C erwärmt,

auf ihre volle Länge (20 cm) gestreckt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Beispiele haarkosmetischer Mittel

5

Beispiel 1: Aerosol-Föhn-Lotion

3,335 g	Blockpolymer Nr. 5
0,20 g	Parfüm
0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

10 Beispiel 2: Aerosol-Föhn-Lotion

3,3 g	Blockpolymer Nr. 1
3,5 g	Octylacrylamid/Acrylsäure/Butylaminoethylmethacrylat/Methylmethacrylat/Hydroxypropylmethacrylat Copolymer (Amphomer [®] LV 71)
0,57 g	Aminomethylpropanol 95%ig
0,20 g	Parfüm
0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

Beispiel 3: Aerosol-Föhn-Lotion

3,335 g	Blockpolymer Nr. 10
3,335 g	Vinylacetat/Crotonsäure Copolymer (Luviset [®] CA 66)
0,378 g	Aminomethylpropanol 95%
0,20 g	Parfüm
0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
Ad 100 g	Ethanol

Die Wirkstofflösung wird im Verhältnis 65:35 mit Propan/ Butan (2.7 bar) als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

Beispiel 4: Haarspray

2,5 g	Blockpolymer Nr. 9
3,3 g	t-Butylacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure Copolymer (Luvimer [®] 100 P)
0,844 g	Aminomethylpropanol 95%
0,20 g	Parfüm
0,02 g	Baysilon [®] Öl PD 5 (Phenyl Trimethicone)
10,00 g	Wasser
Ad 100 g	Ethanol

- 5 Die Wirkstofflösung wurde im Verhältnis 45 : 55 mit DME als Treibmittel in eine Aerosoldose abgefüllt.

Beispiel 5: Aerosol-Schaumfestiger

6,1 g	Blockpolymer Nr. 7
11,9 g	Ethanol
0,14 g	Celquat [®] L200 (Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4)
0,2 g	Laureth-4
0,2 g	Panthenol
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

- 10 **Beispiel 6: Aerosol-Schaumfestiger**

6,1 g	Blockpolymer Nr. 6
11,9 g	Ethanol
0,3 g	Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Copolymer (Gafquat [®] 755 N)

0,2 g	Laureth-4
0,2 g	Panthenol
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 7: Aerosol-Schaumfestiger

4,1 g	Blockpolymer Nr. 8
0,6 g	PVP/Vinylcaprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer (Aquaflex [®] SF 40)
0,07 g	Aminomethylpropanol 95%
18,9 g	Ethanol
0,4 g	PEG 25 PABA
0,2 g	Laureth-4
0,2 g	Panthenol
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 8: Aerosol-Schaumfestiger

5,5 g	Blockpolymer Nr. 4
8,9 g	Ethanol
0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g	PEG 25 PABA
1,0 g	Abilquat [®] 3272 (Quaternium-80, 50%ig in Propylenglykol)
0,15 g	Betain
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid

4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 9: Aerosol-Schaumfestiger

3,5 g	Blockpolymer Nr. 6
8,9 g	Ethanol
0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 90)
0,4 g	PEG 25 PABA
1,0 g	Abilquat® 3272 (Quaternium-80, 50%ig in Propylenglykol)
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 10: Aerosol-Schaumfestiger

5,5 g	Blockpolymer Nr. 5
8,9 g	Ethanol
0,45 g	Polyvinylpyrrolidon (PVP K 30)
0,4 g	PEG 25 PABA
0,3 g	Celquat® L200 (Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4)
0,2 g	Parfüm
0,07 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
4 g	Propan
4 g	Butan
Ad 100 g	Wasser

5

Beispiel 11: Non-Aerosol Föhnlotion

4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,45 g	Vinylacetat/Crotonsäure/Polyethylenoxid Copolymer

	(Aristoflex [®] A)
27 g	Ethanol
0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	Panthenol
0,1 g	Betain
0,25 g	Parfüm
0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 12: Non-Aerosol Föhnlotion

4,5 g	Blockpolymer Nr. 6
20 g	Ethanol
0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	Panthenol
0,1 g	Betain
0,25 g	Parfüm
0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 13: Non-Aerosol Föhnlotion

4,5 g	Blockpolymer Nr. 9
0,2 g	Polyquaternium-46 (Luviquat Hold)
27 g	Ethanol
0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	Panthenol
0,1 g	Betain
0,25 g	Parfüm

0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 14 Non-Aerosol Föhnlotion

3,1 g	Blockpolymer Nr. 13
0,05 g	Celquat® L200 (Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4)
0,5 g	Polyvinylpyrrolidon/Vinylacetat Copolymer (VA 64)
27 g	Ethanol
0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	Panthenol
0,1 g	Betain
0,25 g	Parfüm
0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 15: Non-Aerosol Föhnlotion

4,1 g	Blockpolymer Nr. 6
1,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,15 g	Polyquaternium-46 (Luviquat Hold)
27 g	Ethanol
0,7 g	PEG 25 PABA
0,35 g	Panthenol
0,25 g	Parfüm
0,21 g	PEG 40 Hydrogenated Castor Oil
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 16: Nonaerosol Föhnlotion

6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	Vinylcaprolactam/VP/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer (Advantage® S)
28,5 g	Ethanol
0,25 g	Parfüm
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 17: Sprühfestiger

6,0 g	Blockpolymer Nr. 6
2,0 g	Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethylmethacrylate Copolymer (Amphomer®)
28,5 g	Ethanol
0,6 g	Aminomethylpropanol 95%
0,25 g	Parfüm
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumbromid
Ad 100 g	Wasser

- 10 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 18: Sprühfestiger

3,0 g	Blockpolymer Nr. 6
0,65 g	Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethylmethacrylate Copolymer (Amphomer®)
0,2 g	Celquat® L200 (Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4)
28,5 g	Ethanol
0,6 g	Aminomethylpropanol 95%

0,25 g	Parfüm
0,20 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
Ad 100 g	Wasser

Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 19: Sprühgel

5,2 g	Blockpolymer Nr. 7
20 g	Ethanol
0,1 g	Aminomethylpropanol 95%
0,2 g	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
0,2 g	Parfüm
1,5 g	Carbomer
Ad 100 g	Wasser

- 5 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 20: Sprühgel

4,0 g	Blockpolymer Nr. 6
3,0 g	VP/VA COPOLYMER (Luviskol VA 64)
18 g	Ethanol
0,1 g	Aminomethylpropanol 95%
0,2 g	PEG-40 Hydrogenated Castor Oil
0,2 g	Parfüm
1,5 g	Carbomer
Ad 100 g	Wasser

- 10 Die Zusammensetzung kann in einer Verpackung mit Pumpsprühvorrichtung abgefüllt und als Non-Aerosol Spray angewendet werden.

Beispiel 21: Pump-Schaumfestiger

5,5 g	Blockpolymer Nr. 6
8,9 g	Ethanol
0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine

0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	Parfüm
0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	Betain
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 22: Pump-Schaumfestiger

4,0 g	Blockpolymer Nr. 9
0,3 g	Celquat® L200 (Copolymer aus Hydroxyethylcellulose und Diallyldimethylammoniumchlorid; Polyquaternium-4)
8,9 g	Ethanol
0,2 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,2 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,15 g	Parfüm
0,1 g	Zitronensäure
0,1 g	Betain
Ad 100 g	Wasser

Beispiel 23: Pump-Schaumfestiger

4,4 g	Blockpolymer Nr. 8
2,4 g	Vinyl Caprolactam/VP/Dimethylaminoethyl Methacrylate Copolymer (Advantage® LC-E)
8,9 g	Ethanol
0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	Parfüm
0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Wasser

5

Beispiel 24: Pump-Schaumfestiger

5,1 g	Blockpolymer Nr. 14
0,35 g	t-Butylacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure Copolymer (Luvimer® 30 E)
0,05 g	Chitosan (C XII)

0,89 g	Aquaflex [®] SF 40 (PVP/Vinyl Caprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer)
0,06 g	Aminomethylpropanol 95%
8,9 g	Ethanol
0,4 g	Cocamidopropyl Hydroxysultaine
0,15 g	Parfûm
0,1 g	Zitronensäure
Ad 100 g	Wasser

In den vorgenannten harkosmetischen Mitteln kann jeweils alternativ oder zusätzlich ein anderes der Blockpolymere Nr. 1 bis 100 enthalten sein.

5

Die in den Beispielen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

PEG-4k, PEG-6k, PEG-8k: Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 4000, 6000 bzw. 8000

PDL: Pentadecalacton; Lacton der 15-Hydroxypentadecansäure

10 PDDL: Poly(pentadecalacton), Poly(15-hydroxypentadecansäure)

P-LL-LA: Poly(L-Milchsäure)

P-DL-LA: Poly(DL-Milchsäure)

PCL: Poly(ϵ -caprolacton)

P(CL-co-LA): Poly(ϵ -caprolacton-co-DL-Milchsäure)

15 PCL-b-PDDL: Poly(ϵ -caprolacton)-block-Poly(pentadecalacton)

PEG(4k)-DMA, PEG(8k)-DMA, PEG(10k)-DMA:

Poly(ethylenglykol)-dimethacrylat

PLGA(7k)-DMA: Poly(L-lactid-co-glycolid)-dimethacrylat

PCL(10k)-DMA: Poly(ϵ -caprolacton)-dimethacrylat

20 D-OEt 1000: Dimerdiol-oligoether $M_n = 1000$ (Sovermol 909)

D-OEt 2000: Dimerdiol-oligoether $M_n = 2000$ (Sovermol 910)

D-OEs 1000: Oligoester-diol $M_n = 1000$

aus Glycerolmonostearat und Azelainsäure

D-OEs 2000: Oligoester-diol $M_n = 2000$

25 aus Hydroxystearylalkohol und Adipinsäure

D-OEs 3000: Oligoester-diol $M_n = 3000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

D-OEs 4000: Oligoester-diol $M_n = 4000$

aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

D-OEs 5000: Oligoester-diol $M_n = 5000$

5 aus Hydroxystearylalkohol und Azelainsäure

Patentansprüche

1. Kosmetische Zusammensetzung enthaltend in einer geeigneten
kosmetischen Grundlage mindestens ein Blockpolymer aus
5 mindestens einem ersten Block, bei dem es sich um ein Polyol
handelt, ausgewählt aus Polyethern, Oligoethern,
Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens
400 g/mol und mindestens zwei alkoholischen Hydroxygruppen,
Oligoesterdiolen und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen
10 und mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um
Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen handelt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
das Blockpolymer
15 a) mindestens ein hartes Segment mit einer ersten Über-
gangstemperatur T'_{trans} , die oberhalb Raumtemperatur liegt,
und
b) mindestens ein weiches Segment mit einer zweiten
Übergangstemperatur T_{trans} , welche unterhalb von T'_{trans}
20 liegt, aufweist.
3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass das Blockpolymer die Formel $A(B)_n$
aufweist, wobei A von einem n-valenten Poly- oder Oligoether,
25 Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von mindestens
400 g/mol und n alkoholischen Hydroxygruppen, Oligoesterdiolen
oder von einem Polyester einer Dicarbonsäure mit einem Diol,
abgeleitet ist, B einen Poly(hydroxycarbonsäure)block und n
eine Zahl größer gleich zwei bedeuten.
- 30 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
A ausgewählt ist aus Polyalkylenglykolethern von mehrwertigen
Alkoholen, Poly(tetrahydrofuran), Dimerdiol,
Dimerdiololigoethern, Oligoesterdiolen,

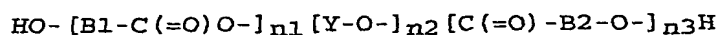
B ausgewählt ist aus Poly(ϵ -caprolacton), Poly(pentadecanolacton), Polylactiden, Polyglycoliden, Poly(lactid-co-glycolid) und
n 2, 3 oder 4 ist.

5

5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockpolymer einen einzigen Polyolblock als Mittelblock, zwei endständige Polyesterblöcke von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen mit endständigen alkoholischen Hydroxygruppen aufweist.

10

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockpolymer die allgemeine Formel



15

aufweist, wobei B1 und B2 gleich oder verschieden sind und für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 1 bis 40 C-Atomen stehen, Y für eine verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 30 C-Atomen oder für einen Polyesterblock aus Dicarbonsäure und Diol steht und n1, n2 und n3 gleiche oder verschiedene Zahlen größer Null sind.

20

7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass B1 und B2 für verzweigte, cyclische oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen und Y für Ethylen- und/oder Propylengruppen steht.

25

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, B1 und B2 für verzweigte oder lineare Alkylengruppen mit 2 bis 20 C-Atomen stehen, Y eine Ethylengruppe ist und n1, n2 und n3 so gewählt sind, dass das Molekulargewicht des Blockpolymers größer oder gleich 2000 ist.

30

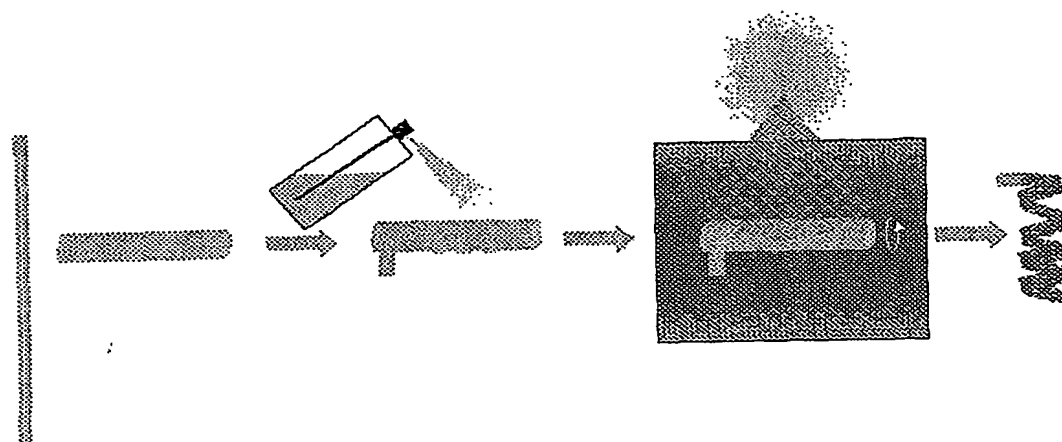
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockpolymer einen

Kristallinitätsgrad von 3 bis 80% aufweist und dass das Verhältnis der Elastizitätsmodule unterhalb und oberhalb von T_{trans} mindestens 20 beträgt.

- 5 10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Blockpolymer zu 0,01 bis 25
Gew.% enthalten ist.
- 10 11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 0,01 bis 25 Gew.%
mindestens eines zusätzlichen Wirkstoffs, ausgewählt aus
haarpflegenden Stoffen, haarfestigenden Stoffen und
haarfärbenden Stoffen enthalten ist.
- 15 12. Kosmetisches Mittel enthaltend eine Zusammensetzung nach einem
der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es in
Form einer Lotion, einer Sprühlotion, einer Creme, eines Gels,
eines Gelschaums, eines Aerosolsprays, eines Non-
Aerosolsprays, eines Aerosolschaums, eines Non-Aerosolschaums,
20 einer O/W- oder W/O-Emulsion, einer Mikroemulsion oder eines
Haarwachses vorliegt.
- 25 13. Verwendung von Blockpolymeren aus mindestens einem ersten
Block, bei dem es sich um ein Polyol handelt, ausgewählt aus
Polyethern, Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht
von mindestens 400 g/mol und mindestens zwei alkoholischen
Hydroxygruppen, Dimerdiol, von Dimerdiol abgeleiteten
Derivaten und Polyestern aus Dicarbonsäuren mit Diolen und
mindestens zwei weiteren Blöcken, bei denen es sich um
30 Polyester von Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen
handelt, zur Haarbehandlung.
14. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei

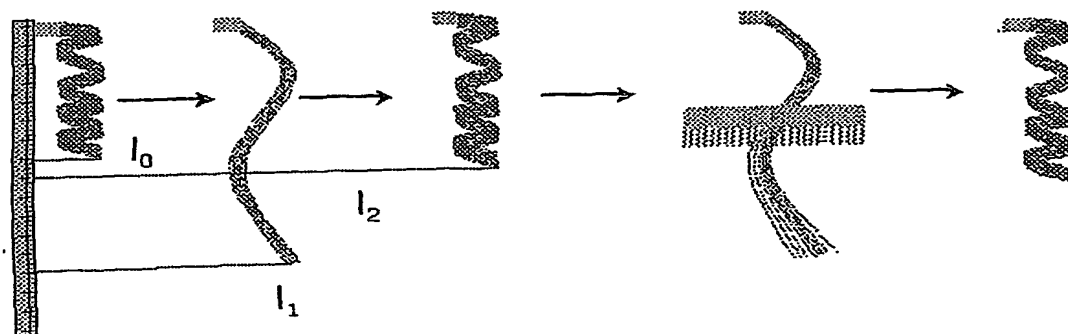
- eine Zusammensetzung, nach einem der Ansprüche 1 bis 10
 - auf das Haar aufgebracht wird,
 - vorher, gleichzeitig oder anschließend das Haar unter Wärmeeinwirkung in eine bestimmte Form gebracht wird und
 - 5 - anschließend die Form durch Abkühlen fixiert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Formgebung der Haare unter Erwärmung auf eine Temperatur von mindestens T'_{trans} erfolgt und dass die anschließende
- 10 Fixierung der Haarform durch Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} erfolgt.
16. Verfahren zur Haarbehandlung, wobei
- eine durch ein Verfahren nach Anspruch 14 oder 15 erstellte
 - 15 erste Frisur (permanente Form) auf eine Temperatur zwischen T'_{trans} und T_{trans} erwärmt wird,
 - das Haar in eine zweite (temporäre) Form gebracht wird und
 - die zweite Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T_{trans} fixiert wird.
- 20
17. Verfahren zur Wiederherstellung einer zuvor durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 15 programmierten Frisur (permanente Form), wobei eine Frisur in einer temporären Form gemäß Anspruch 15 oder eine durch
- 25 Kaltverformung deformierte Frisur auf eine Temperatur oberhalb T_{trans} erwärmt wird.
18. Verfahren zur Umwandlung einer zuvor durch ein Verfahren nach Anspruch 14 oder 15 erstellten Frisur in eine neue
- 30 Frisurenform, wobei
- die Frisur auf eine Temperatur oberhalb T'_{trans} erwärmt wird
 - in eine neue Form gebracht wird und
 - anschließend die neue Form durch Abkühlen auf eine Temperatur unterhalb T'_{trans} fixiert wird.

Figur 1:



5

Figur 2:



10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2004/007799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G63/06 A61K7/48 A61K7/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G A61K A61Q

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHEKHAR P ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08) column 2, lines 50-61; examples column 17, lines 32-48; claims -----	1-13
X	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26 August 1999 (1999-08-26) page 23, lines 26,27; claims; table 2 -----	1-12
X	YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, vol. 31, 26 November 1998 (1998-11-26), pages 8766-8774, XP002305027 page 8773; figure 1; table 5 ----- -/-	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2004

Date of mailing of the international search report

13/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/EP2004/007799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) claims; examples 16-22	1-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 213 (C-0942), 20 May 1992 (1992-05-20) -& JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12 February 1992 (1992-02-12) abstract	1-18
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 114, no. 12, 17 June 2002 (2002-06-17), pages 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 the whole document	1-18
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3 July 2003 (2003-07-03) paragraphs '0004!, '0010! - '0014!, '0164!	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP2004/007799

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5618850	A	08-04-1997	CA 2214884 A1	26-09-1996
			EP 0814815 A1	07-01-1998
			JP 11502228 T	23-02-1999
			WO 9629080 A1	26-09-1996
			US 6261544 B1	17-07-2001
			US 5879688 A	09-03-1999
WO 9942147	A	26-08-1999	AT 266434 T	15-05-2004
			AU 751861 B2	29-08-2002
			AU 2784599 A	06-09-1999
			BR 9907968 A	17-10-2000
			CA 2316190 A1	26-08-1999
			DE 69917224 D1	17-06-2004
			DE 69917224 T2	09-09-2004
			EP 1056487 A1	06-12-2000
			HU 0100466 A2	28-06-2001
			JP 2002503524 T	05-02-2002
			PL 342899 A1	16-07-2001
			RU 2215542 C2	10-11-2003
			TR 200002450 T2	22-01-2001
			WO 9942147 A1	26-08-1999
			US 6160084 A	12-12-2000
US 6203802	B1	20-03-2001	FR 2659554 A1	20-09-1991
			US 2001010824 A1	02-08-2001
			AT 123219 T	15-06-1995
			CA 2038331 A1	17-09-1991
			DE 69110070 D1	06-07-1995
			DE 69110070 T2	12-10-1995
			DK 447318 T3	02-10-1995
			EP 0447318 A1	18-09-1991
			ES 2072563 T3	16-07-1995
			JP 2676281 B2	12-11-1997
			JP 5148129 A	15-06-1993
			ZA 9101933 A	24-12-1991
JP 04041416	A	12-02-1992	NONE	
US 2003124074	A1	03-07-2003	FR 2832719 A1	30-05-2003
			EP 1448646 A2	25-08-2004
			WO 03046032 A2	05-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internal s Aktenzeichen
PCT/EP2004/007799

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G63/06 A61K7/48 A61K7/11

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G A61K A61Q

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 618 850 A (PATHAK CHANDRASHEKHAR P ET AL) 8. April 1997 (1997-04-08) Spalte 2, Zeilen 50-61; Beispiele Spalte 17, Zeilen 32-48; Ansprüche -----	1-13
X	WO 99/42147 A (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 26. August 1999 (1999-08-26) Seite 23, Zeilen 26,27; Ansprüche; Tabelle 2 -----	1-12
X	YOUNG KWEON CHOI, YOU HAN BAE, SUNG WAN KIM: "Star-Shaped Poly(ether-ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization and Their Physical Properties" MACROMOLECULES, Bd. 31, 26. November 1998 (1998-11-26), Seiten 8766-8774, XP002305027 Seite 8773; Abbildung 1; Tabelle 5 ----- -/-	1-12

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 203 802 B1 (HANDJANI ROSE-MARIE ET AL) 20. März 2001 (2001-03-20) Ansprüche; Beispiele 16-22	1-12
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 213 (C-0942), 20. Mai 1992 (1992-05-20) -& JP 04 041416 A (NOEVIR CO LTD; others: 01), 12. Februar 1992 (1992-02-12) Zusammenfassung	1-18
Y	LENDLEIN A ET AL: "Formgedächtnispolymere" ANGEWANDTE CHEMIE, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 114, Nr. 12, 17. Juni 2002 (2002-06-17), Seiten 2138-2162, XP002251533 ISSN: 0044-8249 das ganze Dokument	1-18
A	US 2003/124074 A1 (LION BERTRAND ET AL) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Absätze '0004!, '0010! - '0014!, '0164!	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. s. Aktenzeichen
PCT/EP2004/007799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5618850	A	08-04-1997	CA	2214884 A1	26-09-1996
			EP	0814815 A1	07-01-1998
			JP	11502228 T	23-02-1999
			WO	9629080 A1	26-09-1996
			US	6261544 B1	17-07-2001
			US	5879688 A	09-03-1999
WO 9942147	A	26-08-1999	AT	266434 T	15-05-2004
			AU	751861 B2	29-08-2002
			AU	2784599 A	06-09-1999
			BR	9907968 A	17-10-2000
			CA	2316190 A1	26-08-1999
			DE	69917224 D1	17-06-2004
			DE	69917224 T2	09-09-2004
			EP	1056487 A1	06-12-2000
			HU	0100466 A2	28-06-2001
			JP	2002503524 T	05-02-2002
			PL	342899 A1	16-07-2001
			RU	2215542 C2	10-11-2003
			TR	200002450 T2	22-01-2001
			WO	9942147 A1	26-08-1999
			US	6160084 A	12-12-2000
US 6203802	B1	20-03-2001	FR	2659554 A1	20-09-1991
			US	2001010824 A1	02-08-2001
			AT	123219 T	15-06-1995
			CA	2038331 A1	17-09-1991
			DE	69110070 D1	06-07-1995
			DE	69110070 T2	12-10-1995
			DK	447318 T3	02-10-1995
			EP	0447318 A1	18-09-1991
			ES	2072563 T3	16-07-1995
			JP	2676281 B2	12-11-1997
			JP	5148129 A	15-06-1993
			ZA	9101933 A	24-12-1991
JP 04041416	A	12-02-1992	KEINE		
US 2003124074	A1	03-07-2003	FR	2832719 A1	30-05-2003
			EP	1448646 A2	25-08-2004
			WO	03046032 A2	05-06-2003